



XXXII.

*Kémiai
Előadói
Napok*

Szeged, 2009. október 26-28.

A Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2009. október 26-28.

Szerkesztették:

Janáky Csaba

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Németh Zoltán

SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

ISBN

ALKÁLIFÖLDFÉM- ÉS VASTARTALMÚ RÉTEGES KETTŐS HIDROXIDOK ELŐÁLLÍTÁSI LEHETŐSÉGEI

**Srankó Dávid Ferenc¹, Sipiczki Mónika², Pallagi Attila^{1,2}, Bajnóczi Éva
Gabriella¹, Pálincó István², Sipos Pál¹**

¹SZTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér

²SZTE Szerves Kémia Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8

Bevezetés

19. századi felfedezésük óta sokféle réteges kettős hidroxidot állítottak elő. Az anyagok a brucithoz $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ hasonló szerkezetűek, valójában ebből az anyagból származtathatók úgy, hogy a Mg^{2+} -ionok egy részét oktaédres koordinációjú háromértékű ionokra cserélték. Ennek következtében a rétegek pozitív töltésűek lettek, amely töltést a rétegek közt helyet foglaló anionok kompenzálták. A kétértékű fém leggyakrabban kalcium, magnézium, vagy vas, a háromértékű lehet vas, vagy alumínium, de ezeken kívül is nagyszámú, változatos összetételű réteges kettős hidroxidokat írtak már le az irodalomban. A rétegek közötti távolság általában 6–10 Å, amely nagyobb, többnyire szerves anionokkal, ennek többszörösére növelhető. A réteges kettős hidroxidok egyik figyelemre méltó tulajdonsága az úgynevezett emlékező képesség (memory effect), ami azt jelenti, hogyha teljesen kiszárítjuk ezeket az anyagokat, akkor a réteges szerkezet összeomlik, de nedvesség hatására a (közel) eredeti réteges szerkezet visszaáll [1]. Réteges kettős hidroxidok felhasználása sokrétű, alkalmazhatók biológiai-élettanilag hatásos anyagok hordozóiként, lehetnek katalizátorok vagy katalitikus hatású anyagok hordozói, alkalmazhatók szerves szintézisekben, stb.

Réteges kettős hidroxidokat háromféleképpen szoktak előállítani: (i) együttes lecsapással, (ii) indukált hidrolízissel és (iii) a só-oxid módszerrel. A legelterjedtebb az együttes lecsapás módszere, melynek során a két- és háromértékű fémionok sóinak meghatározott összetételű oldatát lúg hozzáadásával együttesen kicsapják. Az együttes lecsapáshoz szükséges pH alumínium alapú réteges kettős hidroxidoknál általában 9, vas alapú réteges kettős hidroxidoknál 9–13 szokott lenni.

Munkánk során egy az irodalomban már leírt szintézismódszert [2] szándékoztunk felhasználni olyan kettős hidroxidok készítésére, amelyekben a háromértékű ion a Fe(III) , a kétértékű ionok pedig az alkáliföldfém-oszlopból származnak, kezdve a Mg(II) -iontól egészen a Ba(II) -ionig. Különösen arra voltunk kíváncsiak, hogy a módszer, akár többkevesebb módosítással, alkalmazható-e az eddig még nem ismert BaFe , illetve SrFe réteges kettős hidroxidok szintézisére.

Kísérleti rész

Első lépésként megpróbáltuk reprodukálni a Seida és munkatársai által leírt szintézismódszert [2]. Ennek során kalcium-klorid és vas(III)-klorid 1:3 arányú, pH = 2-es kémhatású oldatához adagoltunk 10 m/m %-os NaOH-oldatot (minden vegyület Aldrich termék volt), amíg csapadékleválás nem történt.

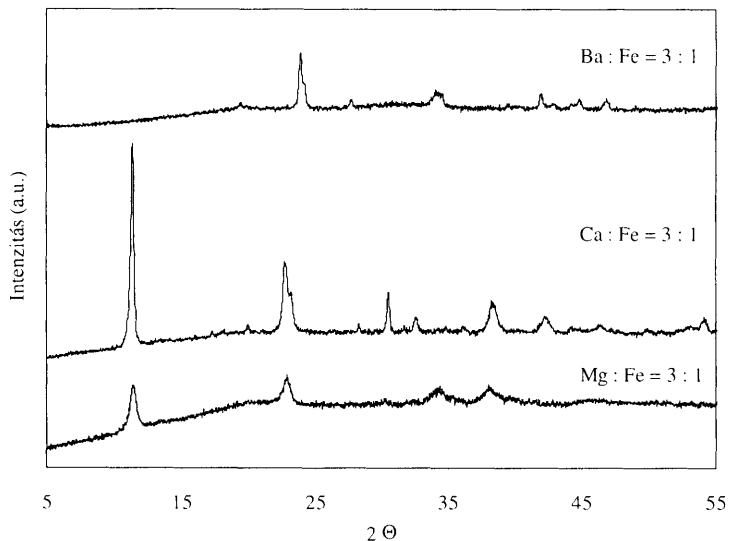
A továbbiakban megvizsgáltuk, hogyan befolyásolja a réteges kettős hidroxidok képződését, ha növeljük a lúg koncentrációját. Ennek érdekében 5, 10 és 20 M-os NaOH oldatokat állítottunk elő, amelyeket megtisztítottunk az esetleges karbonát szennyezéstől [3]. Ezeket az oldatokat használtuk fel az együttes lecsapás elindításához.

A keletkezett termékek kristályszerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálattal jellemeztük. A szomszédos rétegek közötti távolságot a (003) reflexiókhoz tartozó 2θ szögekből, a Bragg-egyenlet felhasználásával határoztuk meg.

A Fe(III)-ionok lokális szerkezetét röntgensugár abszorpciós spektroszkópiával (XAS) határoztuk meg, amelyhez a röntgensugarakat egy szinkrotron (MaxLab, Lund) körgyűrűjében tárolt elektronnyaláb által kibocsájtott Cserenkov-sugárzás biztosította.

Eredmények és értékelésük

Az 1. ábra szerint az irodalomban leírt módszer alkalmas MgFe és CaFe kettős hidroxidok előállítására [a (003) éles és nagy intenzitású]. Ha azonban Ba(II) volt a kétértékű ion, akkor nem réteges kettős hidroxid keletkezett, hanem vas-oxid csapódott ki, a BaCl₂ pedig oldatban maradt.

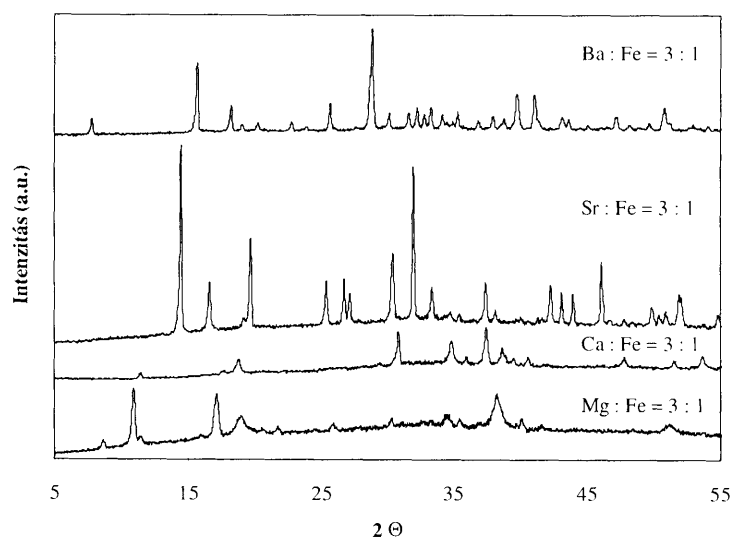


1. ábra 10 m/m %-os NaOH hatására megjelent csapadékok röntgendiffraktogramjai

A szintézist végrehajtottuk tömény lúgoldat segítségével is. Azt tapasztaltuk, hogy itt sikerült BaFe kettős hidroxidot előállítani, ugyanakkor azt is megfigyeltük, hogy a tömény NaOH nem kedvez sem a MgFe kettős hidroxid, sem a CaFe kettős hidroxid előállításának. Az is jól látható, hogy az extrém körülmények ellenére sem képződött SrFe réteges kettős hidroxid.

A BaFe kettős hidroxid előállítási receptje már régóta ismert [4]. A leírásban olvasható, hogy a kettős hidroxid előállításához tömény lúgoldatra van szükség. Azt azonban mindeddig nem tudták, hogy nem csupán kettős hidroxid képződik, hanem ez réteges szerkezetű.

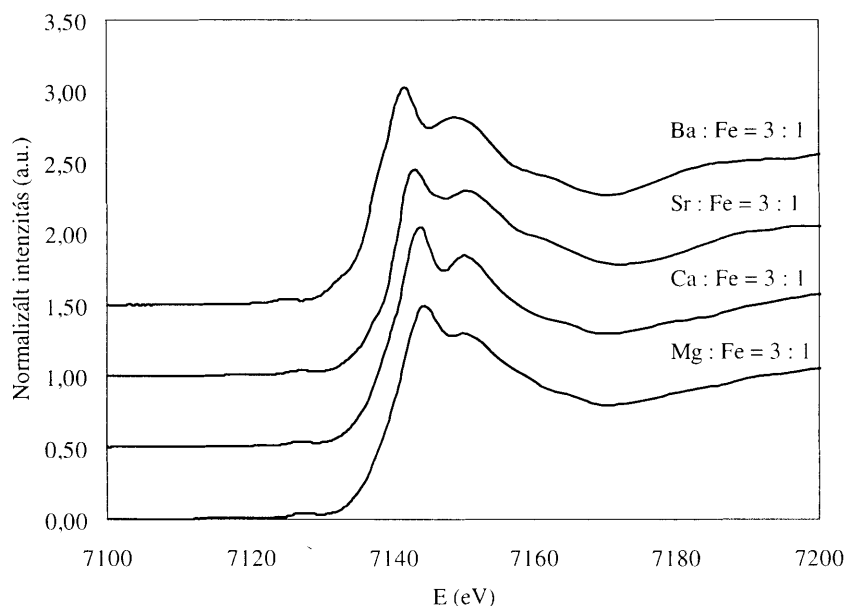
Kiderítettük azt is, hogy minimálisan 10 M koncentrációjú lúg szükséges ahhoz, hogy BaFe réteges kettős hidroxid keletkezzék.



**2. ábra 20 M-os NaOH-oldat hatására keletkezett csapadékok
röntgendiffraktogramjai**

További részletes mérésekkel (termogravimetria, Mössbauer spektroszkópia) sikerült bizonyítanunk, hogy bár a bárium és a vas ionrádiusza között lényeges különbség van, extrém körülmények között (10 és 20 M-os NaOH-oldat) mégis előállítható réteges kettős hidroxidjuk [5].

A töményebb, 10 és 20 M-os lúggal előállított kalcium, magnézium és stroncium tartalmú minták röntgensugár abszorpciós vizsgálatánál megfigyeltük (3. ábra), hogy a bár a keletkezett csapadék nem réteges kettős hidroxid, azonban a vas oktaéderes pozícióban található a kristályrácsban [6].



3. ábra A 20 M-os lúg felhasználásával képződött csapadékok XAS spektrumai

Összefoglalás

Munkánk során megkíséreltünk egy általános módszert kidolgozni olyan kettős hidroxidok szintézisére, amelyekben a háromértékű ion a Fe(III)-ion, a kétértékű ion pedig az alkáliföldfém oszlop ionjai (a Be(II)- és a Ra(II)-ionok kivételével). Általános módszert sajnos nem találtunk. Azt tapasztaltuk, hogy MgFe és CaFe kettős hidroxidok előállítására a szokásos, aránylag híg NaOH-ot alkalmazó receptek működnek, de a kevésbé szokásos, a fémion komponensekben nagy ionrádiusz-különbséggel rendelkező réteges kettős hidroxidok előállításra remény csak extrém körülmények között van. Extrém tömény, 10, illetve 20 M-os NaOH alkalmazásával valóban kaptunk egy eddig ismeretlen anyagot, a BaFe réteges kettős hidroxidot, de SrFe réteges kettős hidroxidhoz még így sem jutottunk. A tömény lúgokat használva a keletkezett csapadékokban a vas oktaéderes pozícióban található, amely az egyik feltétele a réteges kettős hidroxidoknak, azonban a BaFe-tartalmú minta kivételével egyik anyag sem mutatott réteges szerkezetet.

Irodalomjegyzék

- [1] A. Béres, I. Pálinkó, J.-C. Bertrand, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *J. Mol. Struct.* 410-411 (1997) 13.
- [2] Y. Seida, Y. Nakano, *Wat. Res.* 34 (1999) 1487.
- [3] P. Sipos, G.T. Hefter, P.M. May, *The Analyst* 129 (2000) 955.
- [4] R. Scholder, *Angew. Chem.* 65 (1953) 240.
- [5] D. Srankó, A. Pallagi, E. Kuzmann, S.E. Canton, M. Walczak, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó, *Appl. Clay Sci.* (közlésre elfogadva).
- [6] P. Sipos, D. Zeller, E. Kuzmann, A. Vértes, Z. Homonnay, S. Canton, M. Walczak, *Dalton Trans.* (2008) 5603.